

Publication number: JP9188517  
 Publication date: 1997-07-22  
 Inventor: FUKATSU YOSHIKI; TAKAHASHI MAMORU; OHIRA HIROYA;  
 KOBAYASHI KEITA  
 Applicant: SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO  
 Classification:  
 - International: A61K8/00; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/29; A61Q17/04;  
 C01G9/00; C01G9/02; C09C1/04; C09C3/06; C09D5/00;  
 C09D5/32; A61K8/00; A61K8/19; A61Q17/04; C01G9/00;  
 C09C1/04; C09C3/06; C09D5/00; C09D5/32; (IPC-1-7):  
 C01G9/02; A61K7/42; C01G9/00; C09C1/04; C09C3/06;  
 C09D5/32

- European:

Application number: JP19960000120 19960104

Priority number(s): JP19960000120 19960104

Report a data error here

Abstract of JP9188517

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide iron-containing superfine zinc oxide capable of completely shielding A-region of ultraviolet rays while utilizing transparent feeling of zinc oxide and suitable for using as a sunburn-preventing cosmetic or a coating material for shielding of ultraviolet rays and to provide a producing method of the iron-containing superfine zinc oxide. SOLUTION: This iron-containing superfine zinc oxide is zinc oxide having 0.01-0.1 $\mu$ m average primary particle diameter and contains 0.1-10wt.% of iron inside the crystal lattice. The iron-containing superfine zinc oxide is obtained by neutralizing an aqueous solution containing a zinc salt and an iron salt with ammonium carbonate or ammonium hydrogencarbonate, filtering, washing and drying the resultant precipitation and burning in an oxidative atmosphere at 300-600 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特開平9-188517

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 7 月 22 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 9/02			C 0 1 G 9/02	A
A 6 1 K 7/42			A 6 1 K 7/42	
C 0 1 G 9/00			C 0 1 G 9/00	B
C 0 9 C 1/04	P A E		C 0 9 C 1/04	P A E
3/06	P B T		3/06	P B T
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平8-120		(71) 出願人	000174541
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 1 月 4 日			堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番 23 号
			(72) 発明者	深津 良樹 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
			(72) 発明者	高橋 護 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
			(72) 発明者	大平 泰也 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
			(74) 代理人	弁理士 牧野 達郎 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄含有超微細酸化亜鉛、並びにその製造方法及び用途

## (57) 【要約】

【課題】酸化亜鉛の有する透明感を生かしつつ、紫外線のA領域を完全に遮蔽することができ、従って、日焼け止め化粧料や紫外線遮蔽塗料に用いるに好適な鉄含有超微細酸化亜鉛を提供することを目的とする。更に、本発明は、そのような鉄含有超微細酸化亜鉛の製造方法とその用途、特に、日焼け止め化粧料及び紫外線遮蔽塗料を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛は、平均一次粒子径0.01~0.1μmの酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を0.1~1.0重量%の範囲で有することを特徴とする。このような鉄含有超微細酸化亜鉛は、亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムにて中和し、得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥した後、酸化性雰囲気下で300~600℃の温度で焼成することによって得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均一次粒子径0.01~0.1  $\mu\text{m}$ の酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を0.1~10重量%の範囲で有する鉄含有超微細酸化亜鉛。

【請求項2】亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムにて中和し、得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥した後、酸化性雰囲気下で300~600°Cの温度で焼成することを特徴とする平均一次粒子径0.01~0.1  $\mu\text{m}$ の酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を0.1~10重量%の範囲で有する鉄含有超微細酸化亜鉛の製造方法。

【請求項3】平均一次粒子径0.01~0.1  $\mu\text{m}$ の酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を0.1~10重量%の範囲で有すると共に、その粒子表面にアルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズ及びアンチモンから選ばれた少なくとも1種の元素の含水酸化物又は酸化物からなる被覆を酸化物換算で鉄含有超微細酸化亜鉛に対して1~15重量%の範囲で有することを特徴とする酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛。

【請求項4】平均一次粒子径0.01~0.1  $\mu\text{m}$ の酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を0.1~10重量%の範囲で有する鉄含有超微細酸化亜鉛を水に分散させてスラリーとし、このスラリーにアルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズ及びアンチモンから選ばれた少なくとも1種の元素の水溶性塩を酸化物換算で上記鉄含有超微細酸化亜鉛に対して1~15重量%の範囲で加えた後、中和し、上記元素の含水酸化物又は酸化物を前記鉄含有超微細酸化亜鉛粒子表面に被着させることを特徴とする酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛の製造方法。

【請求項5】請求項1又は3に記載の鉄含有超微細酸化亜鉛を含有する日焼け止め化粧料。

【請求項6】請求項1又は3に記載の鉄含有超微細酸化亜鉛を含有する紫外線遮断剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄含有超微細酸化亜鉛、並びにその製造方法及びその用途に関し、詳しくは、鉄を結晶格子内部に含む超微細な酸化亜鉛、その製造方法及びそれを用いた日焼け止め化粧料及び紫外線遮断剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】地上に到達する紫外線は、その波長によって、A領域（波長320~380nm）とB領域（波長290~320nm）とに区分されている（国際照明委員会）、近年、フロンガス等によるオゾン層の破壊に伴い、地上に到達する紫外線量の増加が懸念されている。このような事情を背景として、従来、紫外線の遮蔽は、B領域の遮蔽が中心であったが、最近では、A領域の遮蔽も注目され始めている。このA領域の紫外線は、

皮膚の内奥部まで達して、組織を傷め、肌の老化を招くからである。

【0003】従来、日焼け止め化粧料や紫外線遮断剤に用いられている紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系や安息香酸系の有機化合物であるが、これらの化合物の吸収帯は、概ね、280~350nmの範囲に存在するので、A領域の紫外線を完全に遮蔽することはできない。更に、従来の上記有機化合物からなる紫外線吸収剤は、安全性の面で、問題視されるに至っている。

10 【0004】従って、最近、紫外線吸収剤として、紫外線吸収帯のより広い無機顔料が使用されることが多くなっており、なかでも、平均一次粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微細粒子は、化粧料や塗料に配合した場合に、透明な塗膜を形成し、自然な色合いを有することができる点で好まれている。特に、酸化チタンは、360nm以下の波長の紫外線を完全に遮蔽するので、最も多く用いられている。しかし、酸化チタンは、屈折率がルチル型のもので、2.7と高く、隠蔽力が強いために、0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微細粒子にしても完全に透明とはならず、白濁感を与える。更に、酸化チタンは、0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微細粒子になると、青みがかり、例えば、このような超微細粒子の酸化チタンを配合した日焼け止め化粧料を肌に塗布した場合に、肌を不健康にみせる欠点がある（特公平7-23294号公報）。

20 【0005】そこで、現在、このような欠点をもたない酸化亜鉛が非常に注目を集めている。酸化亜鉛は、酸化チタンよりも広い紫外線吸収帯を有し、370nm以下の波長の紫外線を完全に遮蔽し、また、屈折率も1.9~2.0と低いので、隠蔽力が小さく、0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微細粒子では、透明感が高く、酸化チタンにおけるような白濁感もない（特公平7-23294号公報）。更に、塗料に用いる場合には、着色調合が容易であり、他方、化粧料に用いる場合には、青みがなく、また、収斂性（即ち、膚の引き締め効果）や消炎効果を付与することができるほか、油脂の吸収剤としても作用する効果を有している。

30 【0006】このように、酸化亜鉛は、透明性の紫外線遮断剤としてすぐれているが、紫外線のA領域を完全に遮蔽するまでには至らず、しかも、酸化チタンと同様に、粒子径が小さくなるに従って、吸収端波長が短波長側にシフトし、粒子径0.05  $\mu\text{m}$ のとき、吸収端は370nm付近になり、粒子径0.01  $\mu\text{m}$ のとき、吸収端は365nm付近まで後退する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の紫外線吸収における上述のような種々の問題を解決するためになされたものであって、酸化亜鉛の有する透明感を生かしつつ、紫外線のA領域を完全に遮蔽することができ、従って、日焼け止め化粧料や紫外線遮断剤に用いるに好適な鉄含有超微細酸化亜鉛を提供することを目的

とする。更に、本発明は、そのような鉄含有超微細酸化亜鉛の製造方法とその用途、特に、日焼け止め化粧料及び紫外線遮断剤を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛は、平均一次粒子径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛であって、その結晶格子内部に鉄を $0.1 \sim 10$ 重量%の範囲で有することを特徴とする。

【0009】このような鉄含有超微細酸化亜鉛は、本発明に従って、亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムにて中和し、得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥した後、酸化性雰囲気下 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で焼成することによって得ることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】先ず、本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛の製造について説明する。本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛の製造において、亜鉛塩としては、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の水溶性塩が用いられるが、これらに限定されるものではない。また、鉄塩としても、亜鉛塩と同様に、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の水溶性塩が用いられるが、これらに限定されるものではない。亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液は、亜鉛塩の水溶液と鉄塩の水溶液を別々に調製し、これを混合してもよく、また、亜鉛塩と鉄塩とを水に溶解させて、調製してもよい。また、亜鉛塩の水溶液に鉄塩を溶解させてもよく、この反対でもよい。

【0011】上記亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液の調製において、鉄塩は、生成される酸化亜鉛中に鉄として $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは、 $0.5 \sim 8$ 重量%の範囲で含まれるように用いられる。生成される酸化亜鉛に含まれる鉄の量が $0.1$ 重量%より少ないときは、生成される酸化亜鉛の紫外線吸収能の改善が殆どなく、他方、 $10$ 重量%を越えるときは、生成される酸化亜鉛が深い赤味を帯びるので、化粧料や塗料に用いた場合に自然な色合いが損なわれることとなる。

【0012】次いで、上記亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムによって中和し、沈殿を生成させる。ここに、中和剤として、上記炭酸塩を用いるのは、沈殿中にアルカリ金属イオンを含有させないためである。沈殿がアルカリ金属イオンを含有するときは、水洗によって、アルカリ金属イオンを沈殿から除去することが困難であり、沈殿に残存するアルカリ金属イオンがその焼成時に粒子の焼結を促進し、粒子を肥大化させるので、目的とする超微細粒子を得ることが困難となるからである。

【0013】亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムによって中和するには、具体的には、例えば、亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を攪拌しながら、これに炭酸アンモニウム又は炭酸水素

アンモニウムを固体的ままで、又はその水溶液を加えて、中和してもよく、反対に、炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムの水溶液に亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を加えてもよく、特に、限定されるものではない。また、適宜の容器中に亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液と炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムの水溶液とを同時に加えて中和してもよい。亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液を炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムによって中和するには、亜鉛塩と鉄塩の合計量の $1 \sim 1.5$ 当量のこれら炭酸塩を用いるのが好ましい。

【0014】本発明において、亜鉛塩と鉄塩とを含む水溶液や、また、炭酸アンモニウム又は炭酸水素アンモニウムの水溶液は、上記中和に際して、沈殿の生成する不均一系を均一に攪拌できる程度であればよく、特に、その濃度において限定されるものではない。

【0015】このようにして、亜鉛塩と鉄塩を上記炭酸塩にて中和して沈殿を生成させ、次いで、これを濾過し、水洗し、乾燥する。このようにして得られる乾燥物中の水分の量が多いときは、乾燥物の粘性が強くなり、後工程での取扱いが困難となるので、好ましくは、乾燥物の水分を $0.1\%$ 以下とする。このようにして得られる乾燥物は、X線回折によれば、塩基性炭酸亜鉛と無定形物の混合物である。

【0016】これより、上記乾燥物をハンマーミル、エッジランナーミル等により乾式粉碎して、微粉とする。乾燥物は、通常、球状、板状、ヌードル状の塊として得られるので、これを $80$ メッシュ全通となるように粉碎するのが好ましい。ここに、乾式粉碎することなく、乾燥物を焼成すれば、結晶成長や二次凝集のために粒子径が肥大し、目的とする酸化亜鉛の超微細粒子を得ることができない。他方、焼成後に乾式粉碎するときは、特に、ハンマーミル等の衝撃性の粉碎を行なうときは、得られる製品の色にくすみが生じるので好ましくなく、この観点からも、乾燥物を焼成する前に乾式粉碎することが好ましい。

【0017】次いで、上記乾燥物を代表的には空気中等の酸化性雰囲気下 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成することによって、目的とする鉄含有超微細酸化亜鉛を得ることができる。ここに、上記乾燥物は、通常、球状、板状、ヌードル状の塊として得られるので、焼成の前に、取扱いに支障をきたさない程度に乾式粉碎しておくのが好ましい。焼成温度が $300^\circ\text{C}$ よりも低いときは、前記塩基性炭酸亜鉛の分解に長時間を必要とし、 $600^\circ\text{C}$ を越えるときは、乾燥物が焼結乃至は融着し、粒子が肥大化して、目的とする超微細粒子を得ることが困難である。焼成時間は、特に、限定されるものではないが、得られる鉄含有超微細酸化亜鉛の要求物性等を考慮して、適宜に決定される。通常、 $0.5 \sim 3$ 時間の範囲である。

【0018】このようにして得られる鉄含有超微細酸化

亜鉛は、平均一次粒子径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、その結晶格子内部に鉄を $0.1 \sim 10$ 重量%の範囲で含み、結晶格子内部に鉄が固溶したものである。

【0019】超微細酸化鉄は、透明性が高く、紫外線吸収端を $400 \sim 450 \text{nm}$ に有するので、本発明に従って、酸化亜鉛の結晶格子内部に鉄を固溶させることによって、紫外線吸収端が、酸化亜鉛が本来、有する吸収端よりも高波長側にシフトし、かくして、ほぼ完全にA領域の紫外線を遮蔽することができる。しかも、本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛は、鉄が酸化亜鉛の結晶格子内部に固溶しているため、酸化亜鉛と鉄成分との色分かれを生じることなく、任意の分散媒体に均一に分散させることができる。

【0020】本発明によれば、このような鉄含有超微細酸化亜鉛の表面に、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズ及びアンチモンから選ばれる少なくとも1種の元素の含水酸化物又は酸化物からなる被覆を有せしめることができる。また、本発明によれば、鉄含有超微細酸化亜鉛の表面に、種々のカルボン酸、ポリオール

【0021】このような酸化物被覆を有する鉄含有超微細酸化亜鉛は、例えば、鉄含有超微細酸化亜鉛を水に分散させてスラリーとし、必要に応じて湿式粉碎、分級処理した後、上記元素の水溶性塩を鉄含有超微細酸化亜鉛に対して酸化物換算にて $1 \sim 15$ 重量%の範囲の量で加えた後、酸又はアルカリにて適宜に中和することによって、鉄含有超微細酸化亜鉛の粒子の表面に上記元素の含水酸化物又は酸化物を沈殿、被着させ、この後、このように処理した鉄含有超微細酸化亜鉛を濾過し、乾燥し、粉砕することによって、目的とする酸化物被覆した鉄含有超微細酸化亜鉛を得ることができる。

【0022】酸化物被覆の量は、通常、鉄含有超微細酸化亜鉛に対して、 $1 \sim 15$ 重量%の範囲であり、好ましくは、 $3 \sim 10$ 重量%の範囲である。酸化物被覆の量が鉄含有超微細酸化亜鉛に対して1重量%よりも少ないときは、本発明によるような超微細粒子にとって、粒子表面を被覆するには不十分な量であり、被覆による特性の向上が期待できない。しかし、酸化物被覆の量が15重量%を越えるときは、被覆によって粒子径が大きくなり、このような粒子を含む塗料を塗膜化したとき、塗膜の透明性が損なわれるおそれがある。

【0023】このように、鉄含有超微細酸化亜鉛を酸化物で被覆することによって、分散媒体中における分散性を高めることができ、また、鉄含有超微細酸化亜鉛を含む被膜や塗膜の耐久性を高めることができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0025】実施例1

塩化亜鉛水溶液( $\text{ZnCl}_2$ として $68 \text{g/L}$ )2Lに35%塩化第二鉄水溶液2.4mLを加え、均一な混合溶液とした。常温に保持しつつ、攪拌下にこの溶液に炭酸水素アンモニウム水溶液( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ として $79 \text{g/L}$ )2.2Lを約10分を要して添加した。添加終了後の混合物のpHは6.3であった。引き続き、混合物を攪拌しながら、30分間熟成した。混合物のpHは6.4となった。このようにして得られた微紅色の中和生成物を濾過し、水洗した後、これを含水率0.1%以下まで乾燥させた。

【0026】得られた乾燥物は、そのX線回折図から塩基性炭酸亜鉛と無定形物との混合物であることが確認された。この乾燥物をコーヒーミルで1分間粉碎した後、 $400^\circ\text{C}$ に保持した電気炉中で約60分間焼成し、その後、室温まで冷却して、鉄含有超微細酸化亜鉛を得た。この焼成物のX線回折図は、酸化亜鉛であった。

【0027】実施例2

実施例1において、35%塩化第二鉄水溶液を4.8mL用いた以外は、実施例1と同様にして、鉄含有超微細酸化亜鉛を得た。

【0028】実施例3

実施例1において、35%塩化第二鉄水溶液を2.4mL用いた以外は、実施例1と同様にして、鉄含有超微細酸化亜鉛を得た。

【0029】比較例1

塩化亜鉛水溶液に35%塩化第二鉄水溶液を加えなかった以外は、実施例1と同様にして、超微細酸化亜鉛を得た。

【0030】以上のようにして得られた(鉄含有超微細)酸化亜鉛を過マンガン酸カリウム滴定法にて鉄の含有量を、BET法にて比表面積を、また、10万倍の透過型電子顕微鏡写真にて平均一次粒子径を、それぞれ測定した。また、得られた酸化亜鉛をニトロセルロース樹脂中にバインダーとして分散させ、得られた塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、乾燥膜厚 $4 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。これを分光光度計にて $250 \sim 800 \text{nm}$ の透過曲線を測定して、紫外線吸収端を求めた。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
鉄含有量 (%)	0.48	0.95	4.70	0
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	43.5	47.3	52.6	53.3
平均一次粒子径 (μm)	0.030	0.028	0.030	0.028
紫外線吸収端 (nm)	370	375	383	367

## 【0032】実施例 4

実施例 2 で得られた鉄含有超微細酸化亜鉛を濃度 100 g/L となるように水中に分散させ、湿式粉碎した後、70℃に昇温し、攪拌しながら、これに鉄含有超微細酸化亜鉛に対して SiO<sub>2</sub> として 5 重量% のケイ酸ナトリウム水溶液を加えた。次いで、硫酸を加えて pH を 6.5 に調整し、70℃に保持しながら、60 分間熟成した。次いで、鉄含有超微細酸化亜鉛に対して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 3 重量% の塩化アルミニウム水溶液を加え、水酸化ナトリウム水溶液で pH を 8.5 に調整した後、120 分\*

(日焼け止め乳液の処方)

トリオクタン酸グリセリル	10.0 重量%
パラメトキシ桂皮酸 2-エチルヘキシル	5.0 重量%
シクロヘキサシロキサン	20.0 重量%
酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛	5.0 重量%
エタノール	10.0 重量%
精製水	50.0 重量%

## 【0035】比較例 2

比較例 1 で得られた超微細酸化亜鉛を用いて、実施例 4 と同様に日焼け止め乳液を調製した。これを石英ガラスに膜厚 25 μm となるように塗布した後、250~※

\* 間熟成した。

【0033】このように処理した鉄含有超微細酸化亜鉛を濾過し、水洗し、乾燥させた後、攪潰機で粉碎して、酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛を得た。これを用いて、以下の処方に基づいて、日焼け止め乳液を調製し、これを石英ガラスに膜厚 25 μm となるように塗布した後、250~800 nm の透過率を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【0034】

※ 800 nm の透過率を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【0036】

【表 2】

	透 過 率 (%)		
	紫外線 B 領域 (300 nm)	紫外線 A 領域 (380 nm)	可視光 (500 nm)
実施例 4	17.5	25.0	67.2
比較例 2	25.8	42.1	80.3

## 【0037】実施例 5

実施例 4 で得られた酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛を下記の処方で紫外線遮蔽塗料とし、これを石英ガラスに★  
(紫外線遮蔽塗料の処方)

酸化物被覆鉄含有超微細酸化亜鉛	50.0 重量%
ベッコライト M-6602-60S (大日本インキ化学工業 (株) 製)	40.0 重量%
スーパーベッカミン J-820 (大日本インキ化学工業 (株) 製)	10.0 重量%

★ 膜厚 25 μm となるように塗布した後、250~800 nm の透過率を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【0038】

## 【0039】比較例 3

比較例 1 で得られた超微細酸化亜鉛を用いて、実施例 5 と同様に、塗料化し、これを石英ガラスに膜厚 25 μm となるように塗布した後、250~800 nm の透

過率を測定した。結果を表 3 に示す。

## 【0040】

【表 3】

	透 過 率 (%)		
	紫外線 B 領域 (300 nm)	紫外線 A 領域 (380 nm)	可視光 (500 nm)
実施例 5	0.2	1.5	39.1
比較例 3	0.5	5.7	63.1

## 【0041】

【発明の効果】本発明による鉄含有超微細酸化亜鉛は、酸化亜鉛の結晶格子内部に鉄が固溶しているので、鉄成分の有する幅広い紫外線吸収能と超微細酸化亜鉛のもつ透明性が同時に発現され、紫外線の A 領域を完全に遮蔽\*

\* することができる。また、酸化亜鉛の結晶格子内部に鉄が固溶していることから、鉄成分と酸化亜鉛との色分かれもない。日焼け止め化粧料や紫外線遮蔽塗料に用いれば、透明性にすぐれる利点もある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 5/32

識別記号 庁内整理番号  
P R B

F I  
C 0 9 D 5/32

技術表示箇所

P R B

(72)発明者 小林 恵太  
福島県いわき市秦町下川字田宿110番地  
堀化学工業株式会社小名浜事業所内

**Ref.9 (JP-A-09-188517)**

**Translated by mechanical translation system**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

-----  
**CLAIMS**  
-----

[Claim(s)]

[Claim 1]iron content which is a zinc oxide with a particle diameter [ first / an average of ] of 0.01-0.1 micrometer, and has iron in 0.1 to 10% of the weight of the range inside the crystalline lattice -- super- -- a detailed zinc oxide.

[Claim 2]Ammonium carbonate or ammonium acid carbonate neutralizes solution containing zinc salt and iron salt, iron content which is a zinc oxide with a particle diameter [ first / an average of ] of 0.01-0.1 micrometer characterized by calcinating at temperature of 300-600 \*\* under an oxidizing atmosphere after filtering obtained precipitate, rinsing and drying, and has iron in 0.1 to 10% of the weight of the range inside the crystalline lattice -- super- -- a manufacturing method of a detailed zinc oxide.

[Claim 3]Are a zinc oxide with a particle diameter [ first / an average of ] of 0.01-0.1 micrometer, and have iron in 0.1 to 10% of the weight of the range inside the crystalline lattice, and. To the particle surface, aluminum, silicon, titanium, a zirconium, covering which consists of a hydrous oxide or an oxide of at least one sort of elements chosen from tin and antimony -- oxide conversion -- iron content -- oxide covering iron content overly having in 1 to 15% of the weight of the range to a detailed zinc oxide -- super- -- a detailed zinc oxide.

[Claim 4]iron content which is a zinc oxide with a particle diameter [ first / an average of ] of 0.01-0.1 micrometer, and has iron in 0.1 to 10% of the weight of the range inside the crystalline lattice -- water being made overly to distribute a detailed zinc oxide, and it being considered as a slurry, and, water soluble salt of at least one sort of elements chosen as this slurry from aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and antimony -- oxide conversion - - the above-mentioned iron content, after overly adding in 1 to 15% of the weight of the range to a detailed zinc oxide, neutralizing -- a hydrous oxide or an oxide of the above-mentioned element -- said iron content -- oxide covering iron content making a detailed zinc oxide particle surface overly cover -- super- -- a manufacturing method of a detailed zinc oxide.

[Claim 5]the iron content according to claim 1 or 3 -- sunscreen cosmetics which overly contain a detailed zinc oxide.

[Claim 6]the iron content according to claim 1 or 3 -- an ultraviolet-rays cover paint which overly contains a detailed zinc oxide.



---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]this invention -- iron content -- it is overly related with the sunscreen cosmetics and the ultraviolet-rays cover paint using the overly detailed zinc oxide which contains iron in the inside of a crystalline lattice, its manufacturing method, and it in detail about a detailed zinc oxide, its manufacturing method, and its use.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the ultraviolet rays which reach on the ground are classified into area A (wavelength of 320-380 nm), and area B (wavelength of 290-320 nm) with the wavelength (International Commission on Illumination), we are anxious about the increase in the ultraviolet quantity which reaches on the ground with depletion of the ozone layer by chlorofluorocarbon etc. in recent years. By making such a situation into a background, although the cover of area B of cover of ultraviolet rays was a center conventionally, these days, cover of area A is also beginning to attract attention. It is because the ultraviolet rays of this area A are attained to the inner part part of the skin, an organization is wounded and aging of skin is caused.

[0003]Although the ultraviolet ray absorbent used for sunscreen cosmetics or an ultraviolet-rays cover paint is an organic compound of a benzophenone series or a benzoic acid series conventionally, since the absorption band of these compounds exists in the range of 280-350 nm, it cannot cover the ultraviolet rays of area A thoroughly in general. The ultraviolet ray absorbent which consists of the conventional above-mentioned organic compound has come to be regarded as questionable also in respect of safety.

[0004]Therefore, the larger inorganic pigment of the ultraviolet absorption belt is used more often as an ultraviolet ray absorbent, and average primary particle diameter especially these days an ultra fine particle of 0.1 micrometer or less. When it blends with cosmetics or a paint, a transparent coat is formed and it is found in that it can have natural tone. Since ultraviolet rays with a wavelength of 360 nm or less are covered thoroughly, most especially titanium oxide is used. However, since a refractive index is a rutile type thing, and titanium oxide's is as high as 2.7 and its obliterating power is strong, even if it uses an ultra fine particle of 0.1 micrometer or less, transparency does not become thoroughly, but it gives a feeling of nebula. There is a fault which will show skin unhealthily when the sunscreen cosmetics which blueness started, for example, blended titanium oxide of such an ultra fine particle are applied to skin if titanium oxide becomes an ultra fine particle of 0.1 micrometer or less (JP,7-23294,B).

[0005]Then, the zinc oxide which does not have such a fault now attracts attention dramatically. A zinc oxide has an ultraviolet absorption belt larger than titanium oxide, and covers thoroughly ultraviolet rays with a wavelength of 370 nm or less, and since a refractive index is also as low as 1.9-2.0. At an ultra fine particle of 0.1 micrometer or less, there is also no feeling of nebula so that highly in [ obliterating power may be small and ] titanium oxide for a transparent feeling (JP,7-23294,B). When using for a paint, coloring preparation is easy, and when using for another side and cosmetics, there is no blueness and astringency (namely, the tightening effect of skin) and the resolution effect can be given, and also it has the effect of acting also as an absorbent of sebum.

[0006]Thus, although the zinc oxide is excellent as an ultraviolet shielding agent of transparency, By the time it covers the area A of ultraviolet rays thoroughly, will not result, but moreover, absorption edge wavelength shifts to the short wavelength side like titanium oxide, and as particle diameter becomes small At the time of the particle diameter of 0.05

micrometer. The absorption end becomes near 370 nm and the absorption end retreats to near 365 nm at the time of the particle diameter of 0.01 micrometer.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in order to solve various problems in the conventional ultraviolet absorption which were mentioned above, and it is \*\*\*\*. the purpose can cover the area A of ultraviolet rays thoroughly, employing efficiently the transparent feeling which \*\* has -- therefore, suitable iron content to use for sunscreen cosmetics or an ultraviolet-rays cover paint -- it is overly providing a detailed zinc oxide. such [ this invention ] iron content -- it overly aims at the manufacturing method and use of a detailed zinc oxide, and providing sunscreen cosmetics and an ultraviolet-rays cover paint especially.

[0008]

[Means for Solving the Problem]iron content by this invention -- a detailed zinc oxide is a zinc oxide with a particle diameter [ first / an average of ] of 0.01-0.1 micrometer, and overly has iron in 0.1 to 10% of the weight of the range inside the crystalline lattice

[0009]such iron content -- a detailed zinc oxide can overly be obtained by calcinating at temperature of 300-600 \*\* under an oxidizing atmosphere, after filtering precipitate obtained by ammonium carbonate or ammonium acid carbonate neutralizing solution containing zinc salt and iron salt according to this invention, rinsing and drying.

[0010]

[Embodiment of the Invention]first, the iron content by this invention -- manufacture of a detailed zinc oxide is overly explained. the iron content by this invention -- in manufacture of a detailed zinc oxide, although water soluble salt, such as a chloride, sulfate, a nitrate, and acetate, is used as zinc salt, for example, it is not overly limited to these. Like zinc salt as iron salt, although water soluble salt, such as a chloride, sulfate, a nitrate, and acetate, is used, it is not limited to these. The solution containing zinc salt and iron salt may prepare the solution of zinc salt, and the solution of iron salt independently, and may mix these, and may dissolve zinc salt and iron salt in water, and may be prepared. Iron salt may be dissolved in the solution of zinc salt, and this contrary may be sufficient.

[0011]In preparation of the solution containing the above-mentioned zinc salt and iron salt, as iron, 0.1 to 10% of the weight, iron salt is preferably, used into the zinc oxide generated so that it may be contained in 0.5 to 8% of the weight of the range. When there is less quantity of the iron contained in the zinc oxide generated than 0.1 % of the weight, Since the zinc oxide generated is tinged with deep red when there is almost no improvement of the ultraviolet absorption ability of the zinc oxide generated and another side and 10 % of the weight are exceeded, natural tone will be spoiled when it uses for cosmetics or a paint.

[0012]Subsequently, ammonium carbonate or ammonium acid carbonate neutralizes the solution containing the above-mentioned zinc salt and iron salt, and precipitate is made to generate. The above-mentioned carbonate is used here as a neutralizer in order not to make alkali metal ion contain during precipitate. When precipitate contains alkali metal ion, It is difficult to remove alkali metal ion from precipitate by rinsing, and is because the alkali metal ion which remains in precipitate promotes sintering of particles at the time of the calcination, particles are hypertrophied, so it becomes difficult to obtain the target ultra fine particle.

[0013]In order to neutralize the solution containing zinc salt and iron salt with ammonium carbonate or ammonium acid carbonate, To this ammonium carbonate or ammonium acid carbonate, specifically stirring the solution containing zinc salt and iron salt, for example with a solid, Or the solution may be added, it may neutralize, the solution which contains zinc salt and iron salt in the solution of ammonium carbonate or ammonium acid carbonate may be added on the contrary, and it is not limited in particular. The solution of the solution

which contains zinc salt and iron salt in a proper container, ammonium carbonate, or ammonium acid carbonate may be added simultaneously, and it may neutralize. In order to neutralize the solution containing zinc salt and iron salt with ammonium carbonate or ammonium acid carbonate, it is preferred to use these 1-1.5-Eq carbonate of the total quantity of zinc salt and iron salt.

[0014]In this invention, the solution containing zinc salt and iron salt and the solution of ammonium carbonate or ammonium acid carbonate should just be the grades which can stir uniformly the heterogeneous system which precipitate generates on the occasion of the above-mentioned neutralization, and are not limited in particular in the concentration.

[0015]Thus, the above-mentioned carbonate neutralizes zinc salt and iron salt, precipitate is made to generate, and it ranks second, and this is filtered and rinsed and it dries. Thus, since the adhesiveness of a dry matter becomes strong and the handling by a post process becomes difficult when there is much quantity of the moisture in the dry matter obtained, the moisture of a dry matter is preferably made into 0.1% or less. Thus, according to the X diffraction, the dry matter obtained is a mixture of basic zinc carbonate and a formless thing.

[0016]Subsequently, dry grinding of the above-mentioned dry matter is carried out by hammermill, an edge runner mill, etc., and it is considered as fines. Since a dry matter is obtained as a lump of a globular shape, tabular, and the shape of a noodle, it is usually preferred to grind this so that it may become 80-mesh opening of the whole traffic. Without carrying out dry grinding here, if a dry matter is calcinated, particle diameter gets fat for crystal growth or a secondary aggregation, and the ultra fine particle of the zinc oxide made into the purpose cannot be obtained. On the other hand, when carrying out dry grinding after calcination and especially grinding shock nature, such as a hammermill, since dullness arises in the color of the product obtained, it is preferred to carry out dry grinding also from this viewpoint, undesirably, before calcinating a dry matter.

[0017]Subsequently, the iron content made into the purpose by calcinating the above-mentioned dry matter at the temperature of the range of 300-600 °C under the oxidizing atmosphere of the air middle class typically -- a detailed zinc oxide can overly be obtained. Since it is obtained as a lump of a globular shape, tabular, and the shape of a noodle, it is usually preferred here to carry out dry grinding to such an extent that the above-mentioned dry matter does not interfere with handling before calcination. When a long time is needed for disassembly of said basic zinc carbonate when calcination temperature is lower than 300 °C, and exceeding 600 °C, it is difficult for a dry matter to sinter or weld, and for particles to be enlarged, and to obtain the target ultra fine particle. the iron content obtained although firing time in particular is not limited -- in consideration of the demand physical properties of a detailed zinc oxide, etc., it is overly determined suitably. Usually, it is the range of 0.5 to 3 hours.

[0018]thus, the iron content obtained -- a detailed zinc oxide is in the range of first [ an average of ] 0.01-0.1-micrometer particle diameter, iron is overly included in the inside of the crystalline lattice in 0.1 to 10% of the weight of the range, and iron dissolves inside a crystalline lattice.

[0019]Since detailed iron oxide has overly high transparency and it has an ultraviolet absorption end in 400-450 nm, According to this invention, by making iron dissolve inside the crystalline lattice of a zinc oxide, originally a zinc oxide can shift to the Takanami chief side rather than the absorption end which it has, and an ultraviolet absorption end can cover the ultraviolet rays of area A in this way nearly thoroughly. and the iron content by this invention -- since, as for the detailed zinc oxide, iron is overly dissolving inside the crystalline lattice of a zinc oxide -- classification by color with a zinc oxide and a ferrous component -- arbitrary carrier fluid objects can be distributed uniformly, without producing him.

[0020]according to this invention -- such iron content -- have covering which overly consists of the hydrous oxide or oxide of at least one sort of elements chosen as the surface of a detailed zinc oxide from aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and antimony -- it can close. moreover -- according to this invention -- iron content -- have covering which overly becomes the surface of a detailed zinc oxide from organic matters, such as various carboxylic acid, alcohol containing polyol, amine, and a siloxane, -- it can close.

[0021]the iron content which has such oxide covering -- a detailed zinc oxide, [ overly ] for example, iron content -- making water overly distribute a detailed zinc oxide, considering it as a slurry, and accepting necessity -- wet milling. the water soluble salt of the above-mentioned element after carrying out classifying processing -- iron content -- by neutralizing suitably with acid or alkali, after overly adding in oxide conversion to a detailed zinc oxide in the quantity of 1 to 15% of the weight of the range, iron content -- the iron content which was made overly to precipitate and laminate the hydrous oxide or oxide of the above-mentioned element on the surface of the particles of a detailed zinc oxide, and was processed in this way after this -- the iron content which overly filters a detailed zinc oxide, is dried and is made into the purpose by grinding and which carried out oxide covering -- a detailed zinc oxide can overly be obtained.

[0022]the quantity of oxide covering -- usually -- iron content -- it is overly 1 to 15% of the weight of a range to a detailed zinc oxide, and is 3 to 10% of the weight of a range preferably. the quantity of oxide covering -- iron content -- to a detailed zinc oxide, when less than 1 % of the weight, it is a quantity insufficient for covering a particle surface for an ultra fine particle so that according to this invention, and improvement in the characteristic by covering cannot overly be expected. However, when the paint which contains such particles by particle diameter becoming large by covering when the quantity of oxide covering exceeds 15 % of the weight is coat-sized, there is a possibility that the transparency of a coat may be spoiled.

[0023]thus, iron content -- the dispersibility in the carrier fluid inside of the body can be improved by overly covering a detailed zinc oxide with an oxide -- iron content -- the endurance of the tunic which overly contains a detailed zinc oxide, or a coat can be improved.

[0024]

[Example]Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples.

[0025]Aqueous-ferric-chloride 2.4mL was added to the example 1 zinc-chloride solution (68 g/L as  $ZnCl_2$ ) 2L 35%, and it was considered as the uniform mixed solution. Holding in ordinary temperature, under stirring, in this solution, about 10 minutes was required and the ammonium-acid-carbonate solution (79 g/L as  $NH_4HCO_3$ ) 2.2L was added. pH of the mixture after the end of addition was 6.3. Then, it riped for 30 minutes, stirring a mixture. pH of the mixture was set to 6.4. Thus, after filtering and rinsing the acquired neutralization product of fine red, this was dried to 0.1% or less of water content.

[0026]It was checked that the obtained dry matter is a mixture of the X diffraction figure to basic zinc carbonate and a formless thing. After a coffee mill grinds this dry matter for 1 minute, it calcinates for about 60 minutes in the electric furnace held at 400 \*\*. then -- cooling to a room temperature -- iron content -- the detailed zinc oxide was overly obtained.

The X diffraction figure of this fired material was a zinc oxide.

[0027]making it be the same as that of Example 1 in example 2 Example 1 except having used aqueous ferric chloride 4.8 mL 35% -- iron content -- the detailed zinc oxide was overly obtained.

[0028]making it be the same as that of Example 1 in example 3 Example 1 except having used aqueous ferric chloride 24 mL 35% -- iron content -- the detailed zinc oxide was overly

obtained.

[0029]The detailed zinc oxide was overly obtained like Example 1 except not having added aqueous ferric chloride to comparative example 1 zinc-chloride solution 35%.

[0030]the zinc oxide (iron content -- overly detailed) produced by making it above -- a potassium permanganate titrimetric method -- iron content -- a BET adsorption method -- specific surface area -- the first [ an average of ] particle diameter was measured with 100,000 times as many transmission electron microscope photographs, respectively. The obtained zinc oxide was distributed with the paint shaker in nitrocellulose resin, the obtained paint was applied on the polyethylene terephthalate film, and the coat of 4 micrometers of dry membrane thickness was formed. A 250-800-nm transmission curve was measured for this with the spectrophotometer, and it asked for the ultraviolet absorption end. A result is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
铁含量 (%)	0.48	0.95	4.70	0
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	43.5	47.3	52.6	53.3
平均一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.030	0.028	0.030	0.028
紫外線吸收端 (nm)	370	375	383	367

[0032]the iron content obtained in example 4 Example 2 -- after making it distribute underwater so that it may become the concentration of 100 g/L and overly carrying out the wet milling of the detailed zinc oxide, while carrying out temperature up to 70 °C and stirring -- this -- iron content -- 5% of the weight of the sodium silicate aqueous solution was overly added as  $\text{SiO}_2$  to the detailed zinc oxide. Subsequently, it riped for 60 minutes, having added sulfuric acid, having adjusted pH to 6.5, and holding at 70 °C. subsequently, iron content -- after it added 3% of the weight of aluminium chloride solution as aluminum $\text{O}_3$  and sodium hydroxide solution overly adjusted pH to 8.5 to the detailed zinc oxide, it riped for 120 minutes.

[0033]the iron content processed in this way -- a grinding machine grinds, after overly filtering, rinsing and drying a detailed zinc oxide -- oxide covering iron content -- the detailed zinc oxide was overly obtained. Based on the following formulas, the sunscreen milky lotion was prepared using this, and after applying this so that it may become silica glass with 25 micrometers of thickness, the transmissivity of 250-800 nm was measured. A result is shown in Table 2.

[0034]

(Formula of a sunscreen milky lotion)

Tori octanoic acid -- glyceryl	10.0 % of the weight
PARAMETOKISHI 2-ethylhexyl cinnamate	5.0 % of the weight
Cyclohexa siloxane	20.0 % of the weight
oxide covering iron content	
super detailed zinc oxide	5.0 % of the weight
Ethanol	10.0 % of the weight
Purified water	50.0 % of the weight

[0035]it was obtained by the comparative example 2 comparative example 1 -- the sunscreen milky lotion was overly prepared like Example 4 using the detailed zinc oxide. After applying this so that it may become silica glass with 25 micrometers of thickness, the transmissivity of 250-800 nm was measured. A result is shown in Table 2.

[0036]

[Table 2]

	透 過 率 (%)		
	紫外線B領域 (300 nm)	紫外線A領域 (380 nm)	可視光 (500 nm)
実施例 4	17.5	25.0	67.2
比較例 2	25.8	42.1	80.3

[0037]the oxide covering iron content obtained in example 5 Example 4 -- the detailed zinc oxide was overly made into the ultraviolet-rays cover paint by the following formula, and after applying this so that it may become silica glass with 25 micrometers of thickness, the transmissivity of 250-800 nm was measured. A result is shown in Table 3.

[0038]

(Formula of an ultraviolet-rays cover paint)

oxide covering iron content super detailed	
zinc oxide	50.0 % of the weight
BEKKO light M-6602-60S (product made from Dainippon Ink Chemical industry)	40.0 % of the weight
Super BEKKAMIN J-820 (product made from Dainippon Ink Chemicals Industry)	10.0 % of the weight

[0039]After [ which was applied so that it might paint-ize and might overly become silica glass with 25 micrometers of thickness about this like Example 5 using a detailed zinc oxide ] being obtained by the comparative example 3 comparative example 1, the transmissivity of 250-800 nm was measured. A result is shown in Table 3.

[0040]

[Table 3]

	透 過 率 (%)		
	紫外線B領域 (300 nm)	紫外線A領域 (380 nm)	可視光 (500 nm)
実施例 5	0.2	1.5	39.1
比較例 3	0.5	5.7	63.1

[0041]

[Effect of the Invention]the iron content by this invention -- since iron is dissolving inside the crystalline lattice of a zinc oxide, the broad ultraviolet absorption ability which a ferrous component has, and the transparency which a detailed zinc oxide overly has are revealed simultaneously, and the detailed zinc oxide can overly cover the area A of ultraviolet rays thoroughly. Since iron is dissolving inside the crystalline lattice of a zinc oxide, there is also no color separation by the ferrous component and a zinc oxide. If it uses for sunscreen cosmetics or an ultraviolet-rays cover paint, there is also an advantage which is excellent in transparency.